

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-312628

(43)Date of publication of application : 09.11.1999

(51)Int.Cl.

H01G 9/04

H01G 9/04

H01G 9/00

(21)Application number : 10-120918

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 30.04.1998

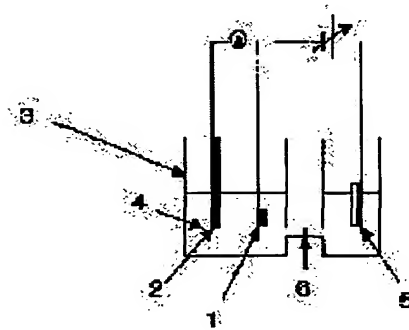
(72)Inventor : KUGE NORIKO  
YOSHIDA KATSUHIRO  
HARADA MANABU  
NISHIYAMA TOSHIHIKO

### (54) SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND ITS MANUFACTURE

#### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To manufacture a solid electrolytic capacitor which is less in leakage current, by reducing the oxygen content in the anode body of the capacitor by forming the anode body by molding the powder of a valve-action metal and sintering the molded body and electrolytically reducing the sintered body, and then forming a dielectric layer on the surface of the reduced anode body by anodic formation.

**SOLUTION:** A valve-action metal used for forming the anode of a solid electrolytic capacitor is selected from among a group of metals composed of aluminum, tantalum, niobium, titanium, etc., which perform the rectifying action. From the powder of a valve action metal, a granule by secondary aggregation is manufactured by mixing a binder in the powder so as to improve the moldability of the powder to a certain degree. Then, metallic lead wires made of the same type of metal as the valve-action metal are buried in the granules and the granules are compressively molded. The compressively molded body is sintered at a temperature of  $\geq 1,000^{\circ}\text{C}$  in a high vacuum of  $\leq 10^{-5}$  Torr, preferably,  $\leq 10^{-6}$  Torr. Then the anode body 1 thus obtained is electrolytically reduced by using an electrolytic reducing device. Finally, an oxide layer is formed on the surface of the anode body 1 by maintaining the anode body 1 at a positive potential and the counter electrode 2 at a lower potential than the anode body 1.



#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 02.04.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-312628

(43) 公開日 平成11年(1999)11月9日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>  
H 0 1 G 9/04  
3 0 1  
9/00

F I  
H 0 1 G 9/04 3 0 1  
9/05 H  
9/24 B

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-120918  
(22) 出願日 平成10年(1998) 4 月30日

(71) 出願人 000004237  
日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目7番1号  
(72) 発明者 久下 徳子  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内  
(72) 発明者 吉田 勝洋  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内  
(72) 発明者 原田 学  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内  
(74) 代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

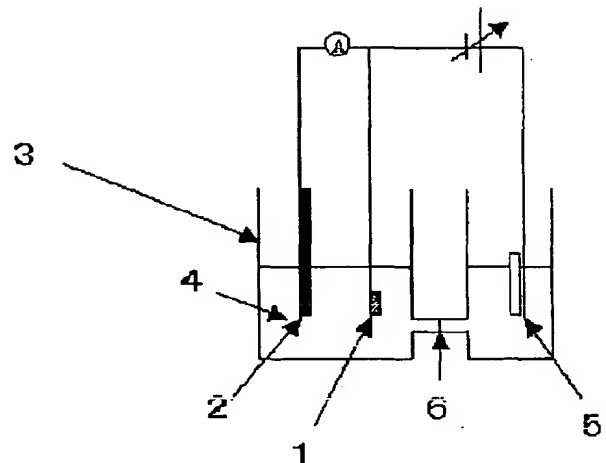
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解コンデンサ及び製造方法

(57) 【要約】

【課題】 固体電解コンデンサの陽極体中の酸素含有量を低減し、漏れ電流の少ない固体電解コンデンサ及び製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 弁作用金属の粉末を成形し、次いで焼結することにより得られる陽極体を電解還元する工程と、この電解還元された陽極体の表面に陽極化成により誘電体を形成する工程と有する固体電解コンデンサの製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 弁作用金属の粉末を成形し、次いで焼結することにより得られる陽極体を電解還元する工程と、この電解還元された陽極体の表面に陽極化成により誘電体層を形成する工程とを有する固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項2】 弁作用金属が、ニオブであることを特徴とする請求項1記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項3】 弁作用金属が、タンタルであることを特徴とする請求項1記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項4】 前記電解還元で用いる電解液が、リン酸水溶液である請求項2記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項5】 前記電解還元で用いる電解液が、テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウムの炭酸プロピレン溶液である請求項3記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項6】 請求項2記載の製造方法を用いて製造した固体電解コンデンサ。

【請求項7】 請求項3記載の製造方法を用いて製造した固体電解コンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、漏れ電流を低減した固体電解コンデンサ及び製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来の製造方法の概略を以下に示す。

## (1) 弁作用金属粉末を成形する工程

弁作用金属粉末にバインダーを添加して粒子を凝集させて造粒粉を作成する。次いで、弁作用金属と同種の金属ワイヤを埋設して圧縮成形する。

## (2) 成形体の焼結工程

この圧縮成形体を真空中で1000℃以上の高温で焼結し、固体電解コンデンサの陽極体を作製する。

## (3) 陽極体表面に誘電体を形成する工程

焼結した陽極体の表面に陽極化成により誘電体層を形成する。陽極化成とは、電解液に陽極体と対向電極を浸し、陽極体を直流電源の高電位側、対向電極を低電位側に接続して電圧を印加することにより酸化物層を形成する工程をいう。この酸化物層が、固体電解コンデンサにおいて誘電体層として機能する。

## (4) 陰極層の形成

陽極体の酸化物層上に陰極層を形成する。陰極層は、通常グラファイト、銀ペースト、二酸化マンガなどからなる。二酸化マンガンの代わりに導電性高分子を使用することもある。

## (5) 外装

陰極体形成後に樹脂で外装する。

【0003】 この製造方法を用いた固体電解コンデンサ

においては、陽極体の酸素含有量が過剰の場合に、その後の陽極化成により形成される酸化物層の結晶化が進み、絶縁性が低下する。その結果、漏れ電流が増大し、製品の歩留りが低下するといった問題があった。

【0004】 この酸素を低減する対策としては、原料の金属粉末の酸素量を低減する、焼結炉の真空度を上げる、炉内の酸素分圧の上昇速度を遅くする目的で焼結炉から取り出すときの時間を長くする等があるが、効果には限界があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、固体電解コンデンサの陽極化成工程の前に陽極体の電解還元を行うことにより、陽極体中の酸素含有量を低減し、漏れ電流の少ない固体電解コンデンサ及び製造方法を提供することを目的とする。

## 【0006】

【発明を解決するための手段】 本発明は、弁作用金属の粉末を成形し、次いで焼結することにより得られる陽極体を電解還元する工程と、この電解還元された陽極体の表面に陽極化成により誘電体層を形成する工程とを有する固体電解コンデンサの製造方法に関する。

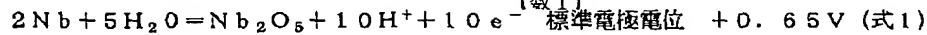
【0007】 すなわち従来の製造方法にはなかった陽極体の電解還元を行い、陽極体中の酸素含有量を低減した。その後、陽極化成を行うことにより、酸化物層の結晶化を抑えることが可能となり、漏れ電流の少ない固体電解コンデンサを製造することが可能になった。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 弁作用金属とは、整流作用を有する一群の金属をいい、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン等が挙げられる。この弁作用金属の粉末をある程度成形性を高めるためにバインダーを混合し、2次凝集した造粒粉を作製する。次いで、図2に示すように、この造粒粉に弁作用金属と同種の金属リード線を埋設し、圧縮成形する。この圧縮成形体を $10^{-5}$ Torr以下の高真空、さらに好ましくは $10^{-6}$ Torr以下の高真空中で、1000℃以上の温度で焼結する。

【0009】 次いで、この陽極体を図1に示す電解還元装置を用いて電解還元する。詳しく説明すると、電解還元する陽極体1及び対向電極2を、セル3中の電解液4に浸漬する。参照電極5に対し、一定の電圧を印加し、陽極体1を電解還元する。ここで、電解液4は、陽極体1の標準電極電位の値によって適宜選択できる。さらに詳しく説明すると、電解液4の分解を起こさずに電解還元を進めるためには、陽極体の標準電極電位が、電解液4の電気分解を起こさない電位範囲（以下電位窓）に入っていることが必要である。この電位窓は、一方で電解液のpHの関数でもあり、電解液のpHをいかなるpHに調整しても標準電極電位が、電位窓に入らないことがある。この場合、安定した電解還元を進めることができないので電解液4の種類そのものを変える必要がある。

逆に、陽極体1の標準電極電位がこの電位窓の範囲にあれば、電解液4の種類、濃度は問わない。したがって、使いやすさ、経済性、安全性の観点から適宜選択できる。



水溶液を電解液として使用した場合、水の電位窓は、式2、式3で示される。

$$E1 = 1.23 - 0.059 \text{ pH} \geq +0.65 \text{ (Nbの標準電極電位)} \quad \text{【式2】}$$

$$E2 = -0.059 \text{ pH} \leq +0.65 \text{ (Nbの標準電極電位)} \quad \text{【式3】}$$

E1は、水の電解による酸素発生電位を示す。

E2は、水の電解による水素発生電位を示す。

pHは、電解液のpHを示す。

ここで、式2、式3より、pHを9.83以下に保つ必要がある。この場合、中性から酸性領域の水溶液を適宜使用することが可能であるが、リン酸水溶液を陽極化成する際の電解液として使用することから、リン酸水溶液を使用することが好ましい。

【0013】例えば、陽極体がタンタルである場合は、タンタルの標準電極電位が $-0.81\text{V}$  ( $25^\circ\text{C}$ )であるため、水溶液の電位窓の範囲には入らない。この範囲に入る電解液として、テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウムの炭酸プロピレン溶液が挙げられる。

【0014】参照電極については、陽極体の電極電位を制御する目的のために用いるのであって、その種類については本発明の本質的な問題ではないが、例えばカルメロ電極、銀-塩化銀電極、硫酸水銀電極などがあり、イオン交換膜や多孔質膜等のセパレータ6により、陽極体が浸漬しているセルと分離されている。

【0015】次に、電解還元された陽極体の表面に陽極化成により、酸化物層である誘電体層を形成する。すなわち、陽極体と対向電極を電解液中に浸漬し、陽極体を正電位に、対向電極を陽極体の電位より低電位に保つことにより陽極体表面に酸化物層を形成する。

【0016】次いで図3に示すように陽極体の酸化物層上に陰極層を形成し、さらに陰極体を配設し、固体電解コンデンサ素子を作製する。陰極層は、二酸化マンガン層、グラファイト層、銀ペースト層から構成される。また、二酸化マンガンの代わりにポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子材料を使用することもできる。陰極体については、外部端子と接続するためのものである。

【0017】さらに樹脂で外装し、本発明に係る固体電解コンデンサは完成する。

【0018】以下、実施形態を示しながら本発明を詳細に説明する。

【0019】(実施例1) 本実施形態では、弁作用金属としてニオブを使用する固体電解コンデンサの製造方法

【0010】例えば、陽極体がニオブである場合は、式1に示される電解還元反応が起こる。

【0011】

$$\text{標準電極電位} + 0.65\text{V} \quad \text{【式1】}$$

【0012】

$$\text{【数2】}$$

(Nbの標準電極電位) (式3)

について説明する。

【0020】 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒径分布のニオブ粉末に液状バインダーとしてポリビニルアルコールを添加、混合しニオブ二次粒子を造粒した。これは造粒することで成形性を持たせるためである。さらにアクリル系バインダーを2~4重量%混合した。この造粒粉をふるいにかけて、巨大な凝集粉を取り除き、粒径のそろった二次粒子を得た。

【0021】図2に示すとおり、この造粒粉8にニオブワイヤであるリード線9を埋設して圧縮成形し、圧縮成形体7を得た。この圧縮成形体7をさらに、 $10^{-5}\text{Torr}$ 以下の真空中以下の真空中で $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ の高温で焼結し、陽極体を得た。

【0022】この陽極体を図1の陽極体1とし、対向電極2として白金電極を用い、参照電極5として銀-塩化銀電極を用いた。セパレータ6としてイオン交換膜を用いた。電解液4としては、0.1体積%リン酸水溶液を用い、参照電極5に対して0.5Vの印加電圧を陽極体1に対して印加した。このときの電解還元時間と陽極体の酸素含有量との関係を図4に示す。電解還元時間ともに陽極体が含有している酸素含有量が減少していることがわかる。さらに0.6体積%リン酸水溶液中で $60^\circ\text{C}$ の液温で陽極化成を行い、誘電体層11として厚み $70 \sim 80 \mu\text{m}$ の酸化膜を陽極体表面に形成した。さらに陰極層13として、二酸化マンガン層を厚み $100 \sim 200 \mu\text{m}$ 、次いでグラファイト層を厚み $100 \sim 200 \mu\text{m}$ 設け、さらに銀ペースト層を厚み $100 \sim 200 \mu\text{m}$ 設け、さらに陰極体14を配設した。陰極層として二酸化マンガんに替えてポリピロールやポリチオフェン等の導電性高分子層を設けたのち、グラファイト、銀ペースト層を順次設けることも可能である。このコンデンサ素子をエポキシ樹脂で封止し所望の固体電解コンデンサを得た。

【0023】このコンデンサの漏れ電流(図中ではLC)を測定したところ図5の結果を得た。あらかじめ測定した陽極体中の酸素含有量と正の相関があり、電解還

元により陽極体中の酸素含有量を低下させることにより、漏れ電流を低減できることがわかった。

【0024】（実施例2）本実施形態では、弁作用金属としてタンタルを使用する固体電解コンデンサの製造方法について説明する。陽極体の作製までは、弁作用金属としてタンタルを用いた以外は、実施例1と全く同じ方法により陽極体を作製した。この陽極体を実施例1と同様に図1に示す電解還元装置により、電解還元を行った。ここで、電解液4を3～7重量%のテトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウムの炭酸プロピレン溶液を用い、陽極体1に印加する印加電圧を-1.0Vにした以外は実施例1と全く同じ方法により陽極体の電解還元を行った。さらに実施例1と全く同様に、図3に示す誘電体層11の形成、陰極層13の形成、陰極体14の形成、外装を行い所望の固体電解コンデンサを得た。

【0025】このコンデンサの漏れ電流（図中ではLC）を測定したところ、実施例1と同じく、電解還元により陽極体中の酸素含有量を低下させることにより、漏れ電流を低下させることができた。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、固体電解コンデンサの製造方法において、陽極化成を行う前に陽極体の電解還元を行うことにより、陽極体中の酸素含有量を低減し、漏れ電流の少ない固体電解コンデンサ及び製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の固体電解コンデンサの製造工程で用いる電解還元装置の1実施形態を示す概略図である。

【図2】弁作用金属の粉末の圧縮成形体を示す概略図である。

【図3】外装する前の固体電解コンデンサ素子の断面図である。

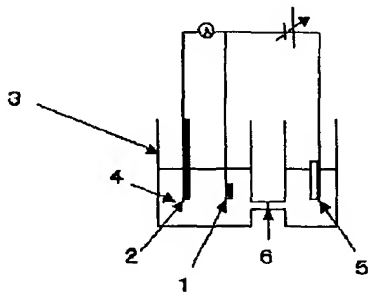
【図4】弁作用金属としてニオブを用いた場合の陽極体の電解還元時間と酸素含有量の関係を示す図である。

【図5】弁作用金属としてニオブを用いた場合の酸素含有量と漏れ電流の関係を示す図である。

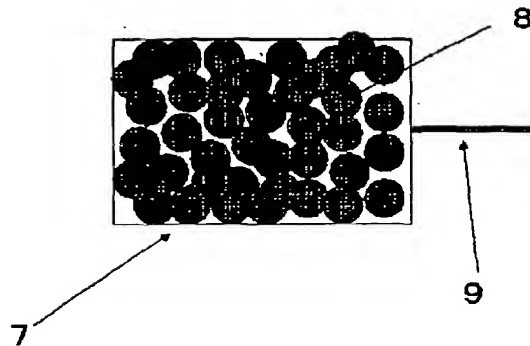
【符号の説明】

- 1 陽極体
- 2 対向電極
- 3 セル
- 4 電解液
- 5 参照電極
- 6 セパレータ
- 7 圧縮成形体
- 8 造粒粉
- 9 リード線
- 10 陽極体
- 11 誘電体層
- 12 リード線
- 13 陰極層
- 14 陰極体

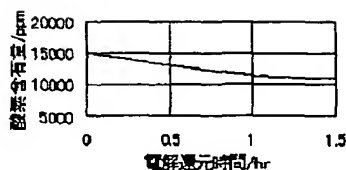
【図1】



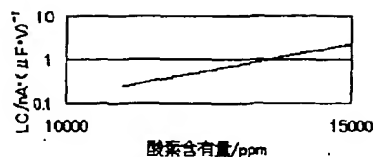
【図2】



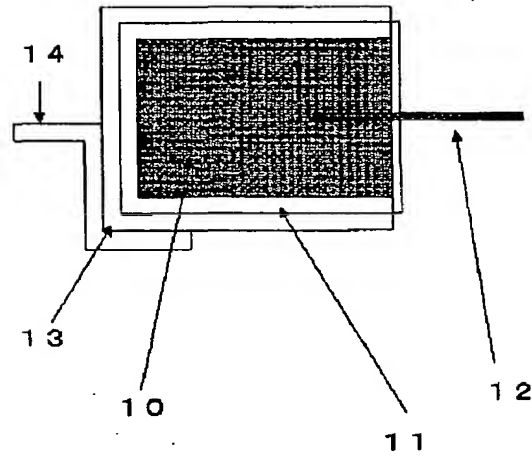
【図4】



【図5】



【図 3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 西山 利彦

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株  
式会社内